第 29 卷 第 11 期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 11
2015 年 11 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH November 2015

新型三聚氰胺-尿素-甲醛树脂的制备*
—用高浓度甲醛和大豆蛋白降解液制备MUF

吴志刚[1,2] 席雪冬[2] 曹 明[3] 王 辉[2] 雷 洪[2] 张本刚[2] 杜官本[2]

1. 北京林业大学材料科学与技术学院 北京 100083
2. 西南林业大学 云南省木材胶黏剂及胶合制品重点实验室 昆明 650224
3. 南京林业大学材料科学与工程学院 南京 210037

摘 要 以三聚氰胺、高浓度甲醛、尿素和大豆蛋白(SPI)降解液为原料, 合成了三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF)。对比改性后MUF的性能, 并借助核磁共振(^{13}C-NMR)、红外光谱(FT-IR)和动态热机械性能(DMA)分析了改性后MUF的结构变化和热机械性能。结果表明, 用高浓度甲醛合成的MUF游离甲醛降低了52%, 制备的刨花板内结合强度和静曲强度分别提高了25%和64%。用高浓度甲醛和SPI降解液合成的MUF游离甲醛降低了56%, 制备的刨花板内结合强度和静曲强度分别提高了48%和97%。FT-IR分析结果表明, 蛋白质降解液与MUF树脂发生了交联反应。^{13}C-NMR和DMA测试结果表明, 用高浓度甲醛制备的MUF树脂亚甲基醚键含量较高, 树脂体系缩聚度高, 树脂具有很高的初始强度, 但是热稳定性较差。用高浓度甲醛和SPI降解液制备的MUF树脂, 树脂体系具有较高的缩聚度, 亚甲基桥键含量明显升高, 能部分抵消醚键在高温下断裂重排带来的不稳定性, 使树脂具有较高的热机械性能、热稳定性和较低的游离甲醛。

关键词 有机高分子材料, 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂, 高浓度甲醛, 大豆蛋白, 结构特征, 热性能

分类号 TB324 文章编号 1005-3093(2015)11-0814-07

Synthesis of a New Melamine-urea-formaldehyde Resin —Preparation of MUF with Degradated Liquid of Soy-Protein and Concentrated Formaldehyde

WU Zhigang[1,2] XI Xuedong[2] CAO Ming[3] WANG Hui[2] LEI Hong[2] ZHANG Bengang[2] DU Guanben[2**]

1. College of Matericals Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 650224, China

2. Wood Adhesives and Glued Products Key Laboratory of Yunnan Province, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China

3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

*Supported by National 12th Five Years- sciences Supporting Proposal No. 2012BAD24B03, Yunnan Provincial Fund Project No.2014Y318 and Special Fund for Forestry Scientific Research in the Public Welfare No. 201304505.

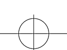
Manuscript received March 22, 2015; in revised form June 16, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0871)63862581, E-mail: gongben 9@hotmail.com

ABSTRACT A new melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin was prepared with concentrated formaldehyde and degradated liquid of soy-protein as raw materials . The molecular structure and thermal mechanical properties of MUF resin were characterized by ^{13}C-NMR, FT-IR and DMA. The prepared MUF resins were used as bonding material to fabricate particleboards and then their bonding strength and modulus of rupture(MOR)as well as free formaldehyde content were also examined. The results show that with the MUF resin synthesized merely with concentrated formaldehyde (hereinafter named MUF resin-F), the bonding strength and MOR of the fabricated particleboard increased by 25% and 64%, and the free formaldehyde content decreased by 52%; however, with the MUF resin synthesized jointly with concentrated formaldehyde and degradated liquid of soy-protein (herinafter named MUF resin-FP), the

* “十二五”国家科技支撑计划2012BAD24B03; 云南省教育厅项目2004Y318; 林业公益性行业科研专项201304505资助。
2015年3月22日收到初稿; 2015年6月16日收到修改稿。

本文联系人: 杜官本, 教授



bonding strength and MOR of the fabricated particleboard increased by 48% and 97% respectively, and the free formaldehyde content decreased by 56%. The FT-IR results indicated that the degraded liquid of soy-protein did react with MUF. ^{13}C-NMR and DMA results indicated that the MUF resin-F has high amount of ether bond and high condensation degree, high initial strength and low thermal stability; in the contrast, the MUF resin-FP has high condensation degree and high amount of methylene bridge bond, which can offset the instability induced by the fracture and rearrangement of ether bonds. In sum, the newly synthesized MUF resin-FP possesses good thermal mechanical properties, high strength and low free formaldehyde content.

KEY WORDS organic polymer materials, MUF, high concentration formaldehyde, soy-protein, structure characteristics, thermal mechanical properties

脲醛树脂胶黏剂(UF)是一种开发应用较早的热固性高分子合成树脂, 制造工艺简单、原料价格低廉且易得、初黏度大和粘接强度高, 广泛应用于木材工业中的刨花板、胶合板、中密度纤维板。但是脲醛树脂胶黏剂的耐水性差、脆性大、耐老化性差、储存期短、游离甲醛含量高, 严重影响脲醛树脂胶黏剂制品的质量[1-4]。三聚氰胺改性脲醛树脂不仅能提高耐水性, 还能降低游离甲醛[5]。三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)树脂, 是最具应用前景的共缩聚树脂之一。但是三聚氰胺的成本较高, 只能用在一些要求比较高的人造板上[6]。

近年来随着石油危机的出现和人们环保意识的提高, 开发和应用天然胶黏剂逐渐受到重视[7-9]。在合成的和天然可再生胶黏剂中, 有关大豆蛋白胶黏剂的研究是近期的研究热点[10-12]。大豆蛋白改性的方法很多, 其中碱、酸、脲改性是最常用的[13]。但是, 与合成树脂相比改性大豆蛋白的耐水性和胶合性能还有待提高。将生物质大豆蛋白与合成树脂交联共聚或共混以降低合成树脂的成本和游离甲醛, 是木材胶黏剂新的研究热点[14, 15]。

大量研究证实, 诸如三聚氰胺-甲醛树脂[16]、聚丙烯酸[9]、酚醛树脂[17]、环氧丙烷-氨衍生物[9]等合成树脂, 以及乙二醛[18]、戊二醛[19]、双氰胺[20]、马来酸酐[21]、多异氰酸酯[9]等官能度≥2的交联剂, 都能与大豆蛋白残基反应。通过与残基的交联反应对大豆蛋白易破坏的次级结构进行补充和增强, 从而提高胶黏剂的内聚强度。本文加入大豆蛋白降解液进行改性制备MUF, 并分析其相关性能。

1 实验方法

1.1 实验用材料

大豆分离蛋白(简称SPI, 蛋白质含量90%); 甲醛, 含量37%, 分析纯; 高浓度甲醛, 甲醛含量50%; 杂木刨花: 含水率5%; 其他的化学试剂如NaOH、尿素等均为分析纯。

1.2 大豆蛋白降解和性能测试

在常温下向配有机械搅拌棒、温度计和冷凝管的圆底三口烧瓶中加入150 g质量分数为9%的NaOH溶液, 并启动机械搅拌棒搅拌。将其升温90℃后加入84 g分离大豆蛋白, 反应3 h后冷却放料, 得到茶褐色透明液体。大豆蛋白降解液固含量为36%, 黏度为32.5 mPa·s。

1.3 大豆蛋白降解液改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂

在常温下向配有机械搅拌棒、温度计和冷凝管的圆底三口烧瓶中加入高浓度甲醛97.8 g, 调pH值至9.2, 然后升温至50℃。加第一次尿素(U_1)37.6 g和一定比例的大豆蛋白降解液, 加第一次三聚氰胺(M_1)5.95 g, 升温至92℃, 调节pH至5.2-5.3, 反应至黏度90 mPa·s, 调节pH至8.7-8.9, 降温至86-88℃。当pH值降至8.0-8.5时加第二次三聚氰胺(M_2)34.725 g, 保温反应至水混合性100%, 立即调pH值至9.0, 降温。当温度降至45℃时添加第二次尿素(U_2)8.55 g, 在pH值为8-8.5条件下放料保存。SPI降解液的加入量分别为0%、5%、10%和20%时制备的改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂, 分别记为$HMUF_0$、S_1HMUF、S_2HMUF、S_3HMUF。用相同的方法, 用普通甲醛制备相同摩尔比的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂, 记为MUF_0。

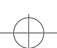
参照国标GB/T 14074－2006中规定的方法测定胶黏剂的黏度、固含量、pH值、游离甲醛含量。

1.4 刨花板制备和性能测试

制备尺寸为350×310×10 mm的单层刨花板, 以喷胶方式施胶, 施胶量为刨花固体含量的10%。采用三段式热压工艺曲线, 热压压力最大值33 kg/cm^2, 热压温度为140℃, 热压时间为8 min。将制备出的板材表面砂光处理后, 测量干状内结合强度等, 方法参见GB/ T 17657-1999。

1.5 性能测试和表征

用Bruker Avance高分辨超导超频核磁共振仪进行核磁共振(^{13}C-NMR)分析。样品处理: 用氘代二甲基亚砜(DMSO-d_6)作为溶剂, 样品与溶剂各取300 μL注入核磁管中溶解摇匀。测定参数为脉冲序列zgig, 内标为DMSO-d_6, 累加次数500-800次, 测量谱宽39062.5 Hz。



用 Varian 1000 傅立叶变换红外光谱仪进行红外光谱(FT-IR)分析, KBr压片法, 扫描范围400–4000 cm^{-1}; 扫描32次。

用NETZSCH DMA-242测试仪器进行动态热机械性能(DMA)分析; 分析软件为NETZSCH Proteus; 采用三点弯曲模式, 升温速率5 K/min, 温度范围40–300℃, 频率50 Hz, 动态力为1.5 N; 杨木片试件规格为50 mm×10 mm×3 mm, 涂胶量为0.125 g。

2 结果和讨论

2.1 SPI的降解和对MUF的改性机理

大豆蛋白分子具有球形结构, 内部隐藏着很多疏水基团和活性基团。只有把球状蛋白降解, 将疏水基团和活性基团暴露出来, 才能产生活性点。大豆蛋白含有多种氨基酸, 甲醛可以与氨基酸链末端氨基反应, 如甘氨酸、赖氨酸、组氨酸和精氨酸的胺基。大豆蛋白的降解示意图如下, 以甘氨酸为例:

$$SPI-protein \xrightarrow{OH^-} SPI-CH(NH_2)(COOH)$$

在MUF的制备过程中, 在加入SPI降解液后体系发生多种反应: ①SPI降解液与甲醛的反应; ②尿素与甲醛的羟甲基化反应; ③羟甲基脲与三聚氰胺的反应; ④羟甲基蛋白与三聚氰胺的反应, 反应式为:

$$H_2N-CO-NH_2 \xrightarrow{HCHO} HOH_2C-NH-CO-NH-CH_2OH$$

$$SPI-CH(NH_2)(COOH) \xrightarrow{HCHO} SPI-CH(NHCH_2OH)(COOH)$$

$$SPI-CH(NHCH_2OH)(COOH) + C_3N_3(NH_2)_3 \xrightarrow{HCHO} SPI-CH(COOH)-NHCH_2-NH-C_3N_3(NHCH_2OH)_2$$

SPI降解液与三聚氰胺-尿素-甲醛发生交联反应形成足够的化学键和结构紧凑的骨架, 是树脂的胶合强度提高。并且在最终交联形成的网状分子链中引入具有可降解的大豆蛋白结构, 当材料废弃埋入土壤中微生物的作用使降解作用提高。

2.2 SPI降解液改性MUF的物理化学性能

表1给出了用普通甲醛制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF_0)、用高浓度甲醛制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂($HMUF_0$)和用高浓度甲醛和SPI降解液制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(S_1HMUF、S_2HMUF、S_3HMUF)的基本性能。由表1可知, 相对于用普通甲醛制备MUF_0, 用高浓度甲醛制备的$HMUF_0$黏度、固含量显著增加, 游离甲醛含量由原来的0.136%降至0.066%, 游离甲醛含量降低了52%, 刨花板内结合强度和静曲强度分别提高了25%和64%。根据化学平衡原理, 提高甲醛浓度可促使反应的正向进行, 最终反应比较完全, 体系缩聚度和交联度提高, 因此消耗的甲醛多游离甲醛相应的减少, 树脂的强度也随之提高。

在制备$HMUF_0$的基础上加入大豆蛋白降解液, 进行进一步改性。当加入10%大豆蛋白降解液时, S_2HMUF的性能最好。与MUF_0相比, S_2HMUF游离甲醛含量降低了56%, 内结合强度和静曲强度分别提高48%和97%。其原因是, 大豆蛋白经降解后变成氨基酸或多肽的混合体, 同时活性基团也暴露出来, 加入10%大豆蛋白降解液可最大程度与MUF发生交联反应。但是加入量过大时, 过多分子量不高的SPI降解液独立存在MUF中, 反而使MUF的性能降低。

2.3 ^{13}C-NMR分析

以83 ppm处甲二醇为基准峰对所有吸收峰进行积分, 然后对所有亚甲基碳积分面积求和, 计算各类型化学键积分值与总亚甲基碳积分值的比值为各类型亚甲基碳百分含量。结合2.1节的结论, 对MUF_0、$HMUF_0$、S_2HMUF进行定量核磁共振分析, 树脂^{13}C-NMR谱图分别在图1、图2和图3中给出, 定量分析结果列于表2。

表1 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂的性能

Table 1 Performance of resin

Resins	Viscosity /mPa·s	Solid content /%	Free formaldehyde /%	Density /$g\cdot cm^{-3}$	Bonding strength /MPa	MOR /MPa
MUF_0	72	57.7	0.136	0.73	0.87±0.12	14.8
$HMUF_0$	410	67.0	0.066	0.73	1.09±0.14	24.3
S_1HMUF	740	60.6	0.065	0.77	1.23±0.04	25.8
S_2HMUF	835	67.4	0.060	0.76	1.29±0.09	29.2
S_3HMUF	812	66.0	0.083	0.73	1.21±0.16	28.8

由表2的谱峰归属可知, 在 ^{13}C 核磁共振吸收峰谱图中, 羟甲基化产物中羟甲基基团对应的化学位移分布于63-65 ppm, 54-56 ppm和46-48 ppm的吸收峰以亚甲基桥键为主, 亚甲基醚键的化学位移主要分布于67-70 ppm, 74-75 ppm和77-78 ppm化学位移范围的吸收峰归属于三聚氰胺与尿素共缩聚反应产生的亚甲基醚键, 亦可作为共缩聚反应的特征吸收区[22]。

羟甲基是树脂分子链增加、交联反应的基础和前提, 最终树脂产品中羟甲基的含量反映树脂缩聚的程度。羟甲基含量越高则加成反应进行的比较彻底和完全, 而亚甲基桥键和亚甲基醚键是通过反应过程消耗羟甲基转化出来的。亚甲基桥键和醚键所占比例较高则缩聚程度越深, 树脂的强度越高。MUF_0中羟甲基含量49.6%、亚甲基桥键16.4%、亚甲基醚键18.5%, 三聚氰胺与尿素共缩聚反应生成的亚甲基醚键10.5%。$HMUF_0$中羟甲基含量44.1%、亚甲基桥键12.7%、亚甲基醚键28.3%, 三聚氰胺与尿素共缩聚反应生成的亚甲基醚键10.8%。MUF_0和$HMUF_0$亚甲基桥醚键含量分别为34.9%和41%, $HMUF_0$亚甲基桥醚键含量高于MUF_0, 说明高浓度甲醛制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂体系的缩聚度高。也说明$HMUF_0$消耗的甲醛量亦大, 则树脂中残留的游离甲醛含量亦低, 这些与实测结果吻合。高浓度甲醛影响脲醛树脂缩聚度, 甲醛浓度提高使反应速率提高, 缩聚反应加快, 醚键含量提高使树脂缩聚度提高, 树脂胶合强度提高, 这正是$HMUF_0$内结合强度和弹性模量显著增加的原因。

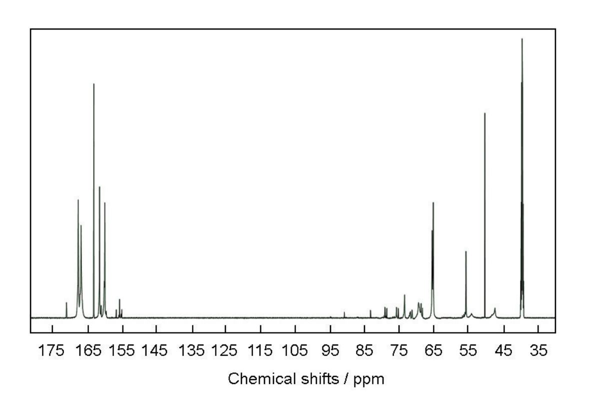


图1 MUF_0 ^{13}C-NMR谱图

Fig.1 ^{13}C-NMR spectrum of sample MUF_0

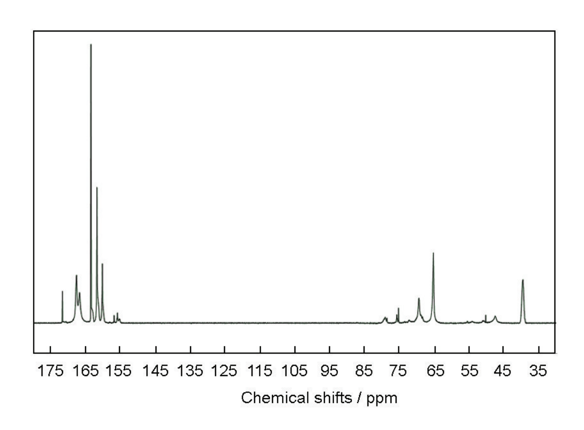


图2 $HMUF_0$ ^{13}C-NMR谱图

Fig.2 ^{13}C-NMR spectrum of sample $HMUF_0$

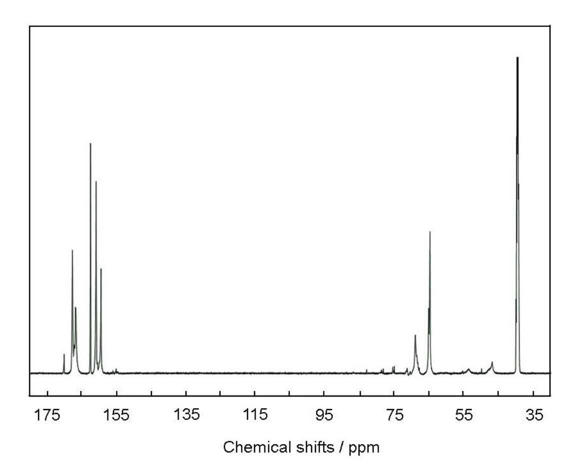


图3 S_2HMUF ^{13}C-NMR谱图

Fig.3 ^{13}C-NMR spectrum of sample S_2HMUF

但是, 用高浓度甲醛制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂含有大量的醚键, 影响树脂的使用性能。因此, 在$HMUF_0$制备的过程中加入SPI降解液进行改性。S_2HMUF中羟甲基含量48.0%、亚甲基桥键19.0%、亚甲基醚键27.8%, 三聚氰胺与尿素共缩聚反应产生的亚甲基醚键3.4%. S_2HMUF亚甲基桥醚键含量为46.8%, 高于$HMUF_0$。因此S_2HMUF树脂强度高于$HMUF_0$, 并且S_2HMUF树脂桥键含量明显提高, 树脂强度提高也有助于改善树脂的耐热性能。

结合前面的强度数据, 用高浓度甲醛和SPI降解液制备三聚氰胺-尿素-甲醛树脂, 树脂的缩聚程度和桥键含量显著提高, 从而提高了树脂机械性能和降低了树脂游离甲醛含量。

2.4 FT-IR分析

参照文献[23-26]完成三聚氰胺-尿素-甲醛树脂各吸收峰对应官能团的归属: 在3300−3500 cm^{-1}为N-H伸缩振动峰, 1660 cm^{-1}为C=O振动吸收峰, 1553 cm^{-1}为三嗪环中的N-C=N的弯曲与环的变形振动吸收峰, 1372 cm^{-1}为-CH_2的弯曲振动吸收, 1257 cm^{-1}为CH_3O-反对称伸缩、1130 cm^{-1}为C-O-C对称伸缩振动, 1000 cm^{-1}左右为-CH_2OH强吸收峰, 羟甲基中C-O的伸缩振动以及N-H摇摆振动吸收, 900 cm^{-1}为三嗪环中的C与邻近环外的H之间形成的C-H变形振动吸收峰, 815 cm^{-1}是三聚氰胺的面外环振动特征吸收峰, 770 cm^{-1}附近吸收峰为酰胺中的C-H变形振动。

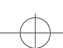


表2 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂 ^{13}C-NMR主要谱峰归属和定量分析结果

Table 2 ^{13}C-NMR main peak assignment and percentage values for various methylenic carbons of fomaldehyde portions of melamine-urea-formaldehyde resin

Structures	Chemical shifts / ppm	MUF_0	$HMUF_0$	S_2HMUF
-NH-$\underline{C}H_2$-NH-	46-48	10.7	10.5	13.9
-N($\underline{C}H_2$-)-$\underline{C}H_2$-NH-	54-56	5.7	2.2	5.1
	Total	16.4	12.7	19.0
$\underline{C}H_3OH$/-$\underline{C}H_2O\underline{C}H_3$	49-50			
M-NH-$\underline{C}H_2OH$/U-NH-$\underline{C}H_2OH$	63-65	49.6	44.1	48.0
-NH$\underline{C}H_2O\underline{C}H_2$(NH-/-OH)	67-70	18.5	28.3	27.8
-NH$\underline{C}H_2OCH_3$	72-73	4.0	4.0	1.2
M-N(CH_2-)-$\underline{C}H_2$-O-CH_2-N(CH_2-)-U	74-75	10.5	10.8	3.4
M-NH-CH_2-O-$\underline{C}H_2$-N(CH_2-)-U	77-78			
HO$\underline{C}H_2OH$	82.4-82.5			
$HOCH_2O\underline{C}H_2OH$	86.2-86.3	1.0	0.2	0.1
HO$\underline{C}H_2OCH_3$	89-90			
(CH_2-)HN-CO-NH(CH_2-)	158-158.6			
H_2N-CO-NH(CH_2-)	159.2-159.8			
H_2N-CO-NH_2	161-162			
=$\underline{C}$(-)-NH_2	167-167.6			
=$\underline{C}$(-)-NH(CH_2-)-	166.4-166.6			
=$\underline{C}$(-)-N(CH_2-)$_2$-	165.4-166.5			

图4给出了MUF_0、$HMUF_0$和S_2HMUF树脂红外谱图，可见三种树脂峰形基本一致。但是S_2HMUF在1530−1600 cm^{-1}和1600−1630 cm^{-1}酰胺特征峰吸收谱带由明显双肩峰变成单肩峰，表明蛋白质基团增加。由此可以推断，蛋白质的游离氨基、羧基与三聚氰胺-尿素-甲醛树脂发生了交联反应。

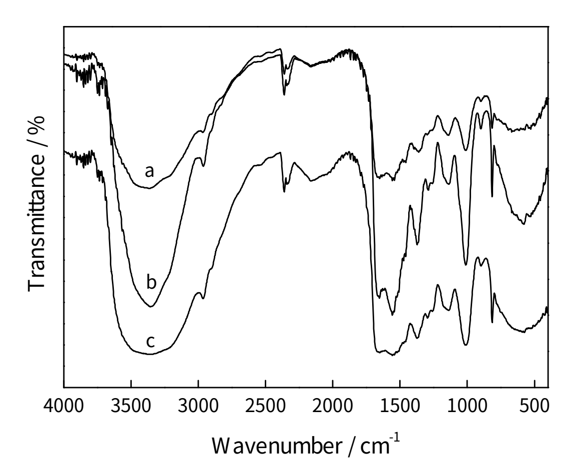


图4 胶黏剂的红外谱图

Fig.4 FT-IR results of MUF_0 and S_2MUF adhesive, (a) $HMUF_0$, (b) MUF_0, (c) S_2HMUF

2.5 DMA分析

图5分别给出了普通甲醛制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF_0)、高浓度甲醛制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂($HMUF_0$)和10%SPI降解液与高浓度甲醛制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(S_2HMUF)在1%氯化铵作用下的动态热机械性能测试结果。

用DMA分析方法可模拟人造板的热压过程，反映树脂的固化过程[27]。由图4可知，随着温度的上升树脂的流动性逐渐提高，弹性模量开始下降。当温度上升至100℃左右时$HMUF_0$先于MUF_0和S_2HMUF开始固化，弹性模量开始迅速增加。随着固化交联程度的提高分子链不断增长，储能模量上升很快，在某个特定的温度在短时间内得到较高的弹性模量，达到最高模量值($HMUF_0$＞S_2HMUF＞MUF_0)。

MUF_0、$HMUF_0$和S_2HMUF分别从128, 115, 130℃开始丧失机械性能。在整个升温过程中$HMUF_0$模量变化幅度最大，其次是S_2HMUF, MUF_0曲线变化比较平稳。在MUF_0中亚甲基醚键相对较低，缩聚度不高，热稳定较好但是强度不高; $HMUF_0$具有较多的亚甲基醚键，在升温过程中很不稳定，在

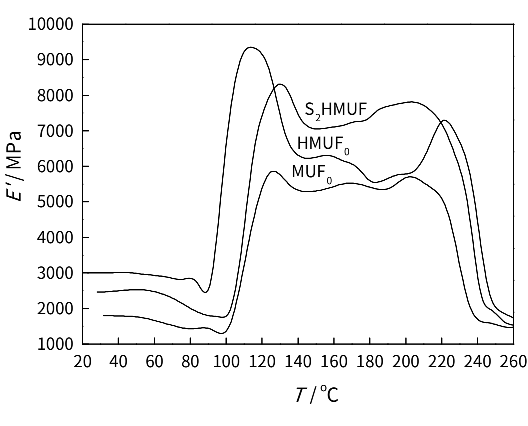


图5 胶黏剂的DMA曲线

Fig.5 DMA results of MUF0 and SMUF2

宏观上表现为模量变化幅度大。但是在整个升温过程中, 在相同温度下$HMUF_0$弹性模量始终比MUF_0高。其原因是, S_2HMUF树脂具有较高的缩聚度和交联度, 保证了足够的机械强度; 在S_2HMUF树脂中也有相对较高的醚键, 随着温度的升高醚键的断裂与重排, 模量有一定的变化。但是, 树脂中的桥键含量相对较高, 可部分抵消醚键断裂带来的不稳定性, 宏观上表现为模量变化小于$HMUF_0$。

这些结果说明, 用高浓度甲醛制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂具有很高的初始强度, 但是稳定性不好。用高浓度甲醛和大豆蛋白降解液制备的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂, 具有较高的热机械性能和热稳定性。

3 结　论

使用三聚氰胺、高浓度甲醛、尿素和大豆蛋白(SPI)降解液为原料可合成三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF)。用高浓度甲醛制备的MUF树脂刨花板内结合强度和静曲强度分别提高25%和64%, 游离甲醛降低52%。用高浓度甲醛和SPI降解液制备的MUF刨花板内结合强度和静曲强度分别提高48%和97%, 游离甲醛降低56%。蛋白质降解液与MUF树脂发生了交联反应。用高浓度甲醛制备的MUF树脂亚甲基醚键含量较高, 树脂体系缩聚度高, 树脂具有很高的初始强度, 但热稳定性较差。用高浓度甲醛和SPI降解液制备的MUF树脂具有较高的缩聚度, 亚甲基桥键含量明显升高可部分抵消醚键在高温下断裂重排带来的不稳定性, 使树脂具有较高的热机械性能、热稳定性和较低的游离甲醛。

参 考 文 献

1 ZHU Hailong, WU Yuzhang, SUN Weisheng, Synthesis of melamine-urea-formaldehyde resin adhesive, Journal of Nanjing Forestry University, **37**(1), 173(2013)
(朱海龙, 吴玉章, 孙伟圣, 三聚氰胺脲醛树脂胶黏剂的合成, 南京林业大学学报(自然科学版), 37(1), 173(2013))

2 ZHAO Linwu, WANG Chunpeng, SHI Juanjuan, ZHANG Wei, CHU Fuqiang, Study on relations between structure and properties of three kinds of melamine-modified UF resins, China Forest Products Industry, **38**(1), 16(2011)
(赵临五, 王春鹏, 施娟娟, 张　伟, 储富强, 三种三聚氰胺改性脲醛树脂胶结构与性能关系的研究, 林产工业, **38**(1), 16(2011))

3 YANG Wuzhen, Pollution and countermeasures on free formaldehyde emission by UF, China Forest Products Industry, **6**, 40(1989)
(杨武珍, 脉醛树脂释放游离甲醛的公害与对策, 林产工业, **6**, 40(1989))

4 FEI Guangtai, Development of Chinese adhesives industry, China Adhesives, **9**(4), 39(2000)
(费广泰, 我国合成胶粘剂工业的发展, 中国胶粘剂, **9**(4), 39(2000))

5 LI Gaiyun, WU Yuzhang, LI Botao, QIN Tefu, Synthesis of melamine modified urea formaldehyde resins and its application, Journal of Nanjing Forestry University(Nature Science), **36**(4), 103(2012)
(李改云, 吴玉章, 李伯涛, 秦特夫, 三聚氰胺改住脲醛树脂的合成及其在阻燃胶合板中的应用, 南京林业大学学报: 自然科学版, **36**(4), 103(2012))

6 DU Changzhen, GU Jiyou, Progress of urea-formaldehyde adhesive resin modified by melamine, Adhesion, **22**(5), 29(2001)
(杜昌镇, 顾继友, 三聚氰胺改性脲醛树脂胶黏剂研究进展, 粘接, **22**(5), 29(2001))

7 J. Huang, K. Li, A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood, J. Am. Oil Chem. Soc., **85**, 63(2008)

8 CHEN Nairong, LIN Qiaojia, BIAN Liping, Curing mechanism of modified soy-based adhesive and optimized plywood hot-pressing technology, Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE), **28**(11), 248(2012)
(陈奶荣, 林巧佳, 卞丽萍, 改性豆胶胶合板热压工艺优化及固化机理分析, 农业工程学报, **28**(11), 248(2012))

9 Y. Jang, J. Huang, K. Li, A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials, Int . J. Adhes. Adhes., **31**, 754(2011)

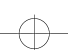
10 Q. Lin, N. Chen, L. Bian, M. Fan, Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives, Int. J. Adhes. Adhes., **34**, 11(2012)

11 Y. Jang, J. Huang, K. Li, A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials, Int. J. Adhes. Adhes., **31**, 754(2011)

12 L. Prasittisopin, K. Li, A new method of making particleboard with formaldehyde- free soy- based adhesive, Composites: Part A, **41**, 1447(2010)

13 WU Zhigang, LEI Hong, DU Guanben, Study of soy protein treated by NaOH, China Forestry Science and Technology, **26**(5), 75(2012)
(吴志刚, 雷　洪, 杜官本, 大豆蛋白的碱处理研究, 林业科技开发, **26**(5), 75(2012))

14 LEI Hong, WU Zhigang, DU Guanben, Application of soy protein-based adhesives modified by cross-linker, China Wood Industry, **27**(2), 8(2013)



(雷 洪, 吴志刚, 杜官本, 交联改性大豆蛋白胶胶合板的工艺及湿剪切强度研究, 木材工业, **27**(2), 8(2013))

15 LEI Hong, WU Zhigang, DU Guanben, Cross-linked soy-based wood adhesives for plywood, Int. J. Adhes. Adhes., **50**, 199(2014)

16 Q. Gao, Q. Shi, S. Zhang, Soybean meal-based adhesive enhanced by MUF resin, J. Appl. Polym. Sci., **125**, 3676(2008)

17 L. Lorenz, C. Frihart, J. Wescott, Chromatographic analysis of the reaction of soy flour with formaldehyde and phenol for wood adhesives, J. Am. Oil Chem. Soc., **84**, 769(2007)

18 LEI Hong, DU Guanben, A. Pizzi, ZHOU Xiaojian, Effects of glyoxal on chemical structure and properties of protein-based adhesives, Journal of Southwest Forest University, **31**(2), 70(2011)
(雷 洪, 杜官本, A.Pizzi, 周晓剑, 乙二醛对蛋白基胶黏剂结构及性能的影响研究, 西南林业大学学报, **31**(2), 70(2011))

19 M. Iman, T. Maji, Effect of crosslinker and nanoclay on jute fabric reinforced soy flour green composites, J. Appl. Polym. Sci., **127**, 3987(2013)

20 Q. Lin, N. Chen, L. Bian, M. Fan, Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives, Int. J. Adhes. Adhes., **34**, 6(2012)

21 Y. Liu, K. Li, Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood, Int. J. Adhes. Adhes., **27**, 59(2007)

22 WANG Hui, Study on synthesis, structures and performances of MUF co-condensation resin, PhD, Nanjing Forestry University (2013)
(王 辉, MUF共缩聚树脂的合成、结构及性能研究, 博士论文(南京, 南京林业大学, 2013))

23 JIN Liwei, WANG Chunpeng, CHU Fuxiang, ZHAO Linwu, CHEN Riqing, ^{13}C-NMR study of E1 grade melamine urea formaldehyde resin used in MDF, Forest Products Industry, **33**(6), 38 (2006)
(金立维, 王春鹏, 储富详, 赵临五, 陈日清, E1级MDF用三聚氰胺改性脲醛树脂的定量^{13}C-NMR结构研究, 林产工业, **33**(6), 38 (2006))

24 XIE Tingyi, Discussion of melamine urea formaldehyde resin production technology for decorative panels and decorative fiberboard, Forest Products Industry, **1**, 29(1989)
(谢廷义, 对供装饰板和装饰纤维板使用的三聚氰胺尿素甲醛树脂生产工艺的探讨, 林产工业, **1**, 29(1989))

25 YAN Wentao, ZANG Yongjuan, ZHANG Xiong, Synthesis of melamine-urea-formaldehyde resin, China Adhesives, **17**(9), 31 (2008)
(闫文涛, 张永娟, 张 雄, 改性三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂胶粘剂的合成, 中国胶粘剂, **17**(9), 31(2008))

26 WU Zhigang, LEI Hong, DU Guanben, Disruption of soy-based adhesive treated by $Ca(OH)_2$ and NaOH, J. Adhes. Sci. Technol., 3, 1 (2013)

27 DU Guanben, HUA Yukun, Progress of study on the structure of urea-formaldehyde adhesive resins, Scientia Silvae Sinicae, **35**(4), 86(1999)
(杜官本, 华毓坤, 脲醛树脂结构研究进展, 林业科学, **35**(4), 86 (1999))

